1. Ueber den Fluorenoxalester.

2. Ueber Einwirkung von Ameisenester auf Fluoren.

Inaugural-Dissertation

verfasst

und

der Hohen philosophischen Fakultät der Kgl. Bayerischen Julius Maximilians-Universität

Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

am Donnerstag den 24. Oktober 1901

von

Alfred Densch

aus Königsberg.

ACAD. MED. BAT. BIBL.

Königsberg in Pr.

Buchdruckerei von R. Leupold.

1902.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549805_0183

Meinen teuren Eltern

gewidmet.

Nachfolgende Arbeit wurde von mir in der Zeit vom Mai 1900 bis Ende Juli 1901 im Laboratorium der Königl. Bayerischen Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. W. Wislicenus ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. W. Wislicenus sage ich an dieser Stelle für seine überaus liebenswürdige Unterstützung und das grosse Wohlwollen, das derselbe mir stets entgegengebracht hat, meinen aufrichtigsten Dank.

1. Ueber den Fluorenoxalsäureester.

Bei den Synthesen von W. Wislicenus[1]) und L. Claisen[2]) condensiert sich die Carbäthoxylgruppe eines Esters unter dem Einfluss von Natrium oder Natriumäthylat mit einer Methylengruppe. Es entstehen hierbei zunächst die Natriumverbindungen von β-Ketonsäuren oder 1—3 Diketonen, welche durch Säuren in Freiheit gesetzt werden können. Als allgemeine Gleichung für den Vorgang lässt sich folgende aufstellen:

$$R_1 COOC_2H_5 + CH_2R_2R_3 + C_2H_5ONa =$$

$$R_1 \cdot C\begin{matrix} \diagup\, ONa \\ \\ \diagdown\!\!\diagdown\, CR_2R_3 \end{matrix} + 2\,C_2H_5OH.$$

oder unter Weglassung der Zwischenstufe der Natriumverbindung:

$$R_1 COOC_2H_5 + CH_2R_2R_3 = R_1 COCHR_2R_3 + C_2H_5OH.$$

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19. 3225 (1886). Annalen der Chemie 246. 306 (1888).

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20. 651 (1887) etc.

So erhielt W. Wislicenus[1]) aus Oxalsäureester und Essigester den Oxalessigester:

$$COOC_2H_5COCH_2COOC_2H_5,$$

Claisen[2]) aus Benzoësäureester und Essigester den Benzoylessigester:

$$C_6H_5COCH_2COOC_2H_5.$$

Letzterer nimmt eine Addition von Natriumäthylat an den Säureester als erste Phase der Reaktion an im Sinne folgender Gleichungen:

$$\text{I. } C_6H_5COOC_2H_5 + NaOC_2H_5 = C_6H_5C(OC_2H_5)(ONa)-OC_2H_5$$

$$\text{II. } C_6H_5C(ONa)(OC_2H_5)-[OC_2H_5 + H_2]CHCOOC_2H_5 =$$

$$C_6H_5C(ONa):CHCOOC_2H_5 + 2\,C_2H_5OH$$

$$\text{III. } C_6H_5C(ONa):CHCOOC_2H_5 + HCl =$$
$$C_6H_5COCH_2COOC_2H_5 + NaCl.$$

Von den Estern ist namentlich der Oxalsäureester zu solchen Condensationen sehr geeignet. Er vereinigt sich entschieden am leichtesten mit Methylenverbindungen. Von den letzteren sind aber nicht alle

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19. 3225 (1886). Annalen d. Chemie 246. 306. (1888).

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20. 651 (1887) etc.

der Reaktion zugänglich. Es bedarf vielmehr einer besonderen Reaktionsfähigkeit, welche der Methylengruppe durch die Nachbarschaft anderer negativer Atomgruppen erteilt wird. Es muss mit anderen Worten mindestens einer der Reste R_2 und R_3 eine solche negative Gruppe sein. Dagegen darf der andere z. B. H sein. Demnach ist eine Methylverbindung R_2CH_3 ebenfalls condensierbar, wenn R_2 ein negativer Rest ist.

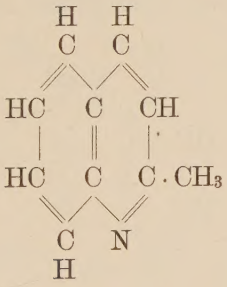
Wenn sich Oxalsäureester mit Fettsäuren oder Ketonen condensiert:

$$RCH_2COOC_2H_5 \text{ oder } RCH_2CO\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{C}}—,$$

so ist es die Karbonylgruppe $>C=O$, welche die benachbarte Methylengruppe reaktionsfähig macht. In die obige Gleichung kann man also an Stelle von $CH_2R_2R_3$ die Gruppe $R_2—CH_2$

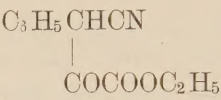
$$x—C=O \text{ einsetzen.}$$

Aber dadurch ist die Zahl der reaktionsfähigen Methylenverbindungen nicht erschöpft. So können z. B. Benzylcyanid[1]) $C_6H_5CH_2CN$ und Chinaldin[2])

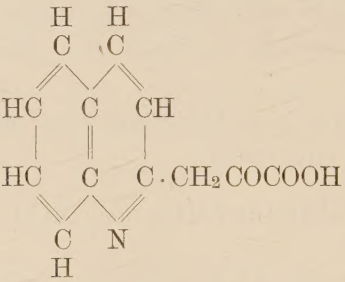


1) Erlenmeyer; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 22. 1484 (1889).
2) W. Wislicenus; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 30. 1479 (1897).

mit Oxalester condensiert werden. Im ersten Falle entsteht der Phenylcyanbrenztraubensäureester:

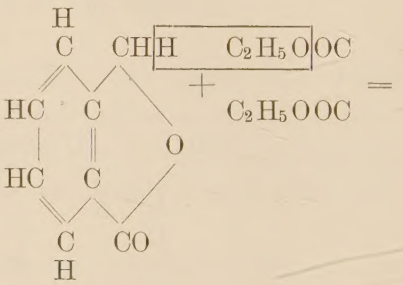


im letzteren nach der Verseifung Chinaldinoxalsäure:

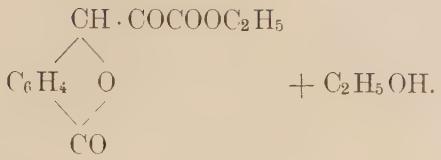


Hier üben also die Gruppen $-C\diagup\diagdown N$ beziehungsweise $>C=N$ denselben aktivierenden Einfluss aus wie die $>C=O$ - Gruppen.

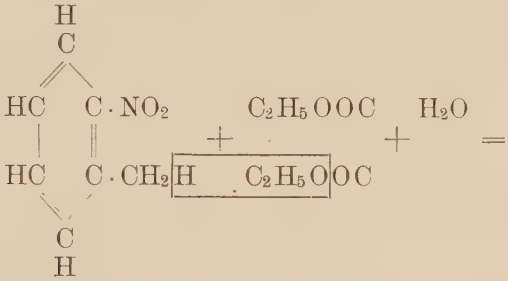
Es finden sich aber ausserdem noch einzelne Fälle, die sich den angeführten Gruppen nicht unterordnen. Der erste ist das Phtalid,[1]) das durch Einwirkung von Natriumäthylat und Oxalester in den Hydrophtalyloxalester übergeführt wird:



1) W. Wislicenus; Ann. d. Chemie 246. 342 (1888).

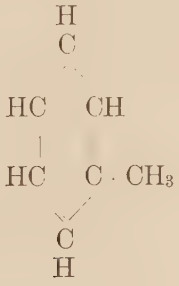


und ferner die o und p Nitrotoluole[1]) z. B.



$$C_6H_4NO_2CH_2COCOOH + 2\,C_2H_5OH.$$

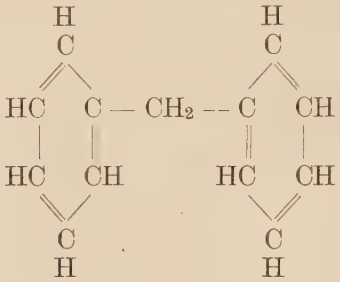
Bei diesen Beispielen kommt man auf den Gedanken, dass auch schon eine Gruppe C = C die Rolle der Gruppen C = O und C = N übernehmen könne. Das gilt jedoch nicht allgemein, denn Toluol



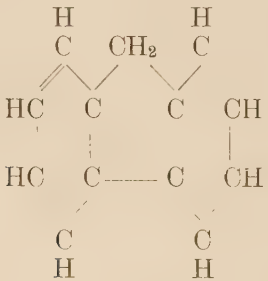
für sich reagiert nicht.

1) Reissert; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 30. 1030 (1897).

Danach erhob sich die Frage, ob nicht die Anwesenheit zweier Kohlenstoff - Doppelbindungen $> C = C - CH_2 - C = C <$ Reaktionsfähigkeit hervorrufen könne. Versuche mit dem Diphenylmethan



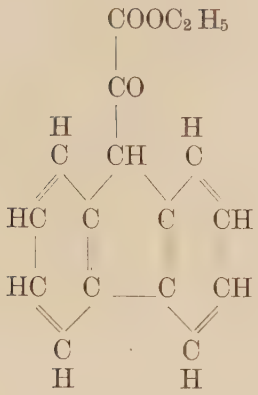
hatten zwar zu keinem Resultat[1]) geführt, dagegen hatte W. Wislicenus[2]) in dem Fluoren einen leicht condensierbaren Kohlenwasserstoff gefunden:



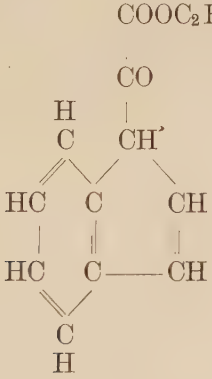
und aus diesem mit Natriumäthylat und Oxalsäureester die Natriumverbindung des Fluorenoxalsäureesters gewonnen:

1) W. Wislicenus; Privatmitteilung.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 33. 771 (1900).



Der entsprechende Indenoxalester wurde ebenfalls erhalten:



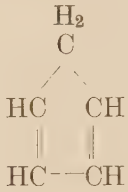
An der Methylengruppe des Inden hatte schon früher Markwald[1]) eine gewisse Reaktionsfähigkeit beobachtet, indem er nachwies, dass sich derselbe mit Benzaldehyd condensiere.

Die Synthese des Fluorenoxalesters von W. Wislicenus fiel zeitlich mit ähnlichen Versuchen von Thiele[2])

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28. 1501 (1895).

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 33. 666 (1900).

zusammen, welche unter anderm auch Fluoren, Inden und Cyclopentadien:



mit Oxalsäureester condensiert hatte.

Durch briefliche Verabredung zwischen W. Wislicenus und Thiele sollte eine Teilung des Arbeitsgebietes stattfinden, bei welcher die weitere Verarbeitung des Fluorenoxalesters im Würzburger Institut erfolgen sollte. Dieser Aufgabe habe ich mich unterzogen und die erhaltenen Resultate in der gegenwärtigen Abhandlung niedergelegt.

Darstellung des Fluorenoxalesters.

Zur Darstellung des Fluorenoxalesters folgte ich zunächst den Angaben von W. Wislicenus[1]), indem ich trockenes Natriumäthylat unter Zugabe der entsprechenden Menge Oxalester in Benzol löste und eine Benzollösung von Fluoren hinzuthat. Da jedoch die Ausbeute keine befriedigende war, auch die Bereitung des trockenen Natriumäthylats jedesmal viel Zeit erforderte, versuchte ich die Darstellung mit alkoholischem Natriumäthylat, und zwar führte ich die Synthese zur Vermeidung grösserer Flüssigkeitsmengen, wie dies

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 33. 771. (1900).

bei Anwendung von Benzol der Fall ist, in ätherischer Lösung durch.

3,42 gr (1 Atom) metallisches Natrium wurden in der zwölffachen Menge absoluten über Natrium vorher destillierten Alkohols gelöst, hierzu 22,5 gr Oxalester gegeben und eine ätherische Lösung von 25 gr Fluoren hinzugefügt. Die Lösung wurde nach kurzer Zeit trübe und nahm eine rotgelbe Farbe an. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen hatte sich das Natriumsalz des Fluorenoxalesters als gelber Brei zu Boden gesetzt und wurde mit Wasser, schliesslich mit stark verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Aus der wässrigen Lösung fiel der Fluorenoxalester beim Ansäuern als hellgelbes Oel aus, das, in Aether gelöst, nach dem Verdunsten desselben nach einiger Zeit erstarrte. Die Ausbeute betrug nach dieser Methode bis zu 80 % der angewandten Menge Fluoren.

Um eventuell eine noch günstigere Ausbeute zu erzielen, wandte ich statt des Natriumäthylats Kaliumäthylat an. 1,52 gr Kalium wurden in der zwölffachen Menge absoluten über Natrium destillierten Alkohols gelöst und zu einer ätherischen Lösung von 6,5 gr Fluoren gegeben. Hierzu liess ich dann tropfenweise unter fortwährendem Schütteln 5,85 gr Oxalsäureester zufliessen. Die Lösung nahm bald die bekannte rotgelbe Farbe an und begann sich zu trüben. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen wurde dann das Kaliumsalz des Fluorenoxalesters wie bei der ersten Darstellungsweise weiter behandelt. Die Ausbeute betrug jedoch nur 65 % des angewandten Fluorens, so dass ich wieder zu der Darstellung mit alkoholischem Natriumäthylat zurückkehrte.

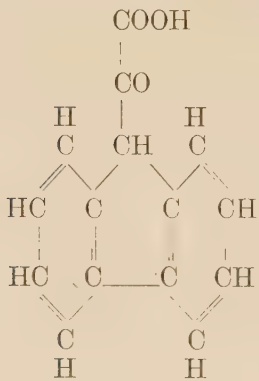
Verhalten des Fluorenoxalesters beim Erhitzen.

Um zu versuchen, ob der Fluorenoxalester Kohlenoxyd abspaltet, wie es nach Mitteilungen von W. Wislicenus der Oxalessigester thut, wurde der Fluorenoxalester im Kohlensäurestrom allmälig bis auf 270° erhitzt. Eine glatte Kohlenoxydabspaltung hätte zum Fluorencarbonester führen müssen:

$$C_{13}H_9COCOOC_2H_5 = C_{13}H_9COOC_2H_5 + CO$$

Die Reaktion tritt jedoch nicht in dieser Form ein, sondern der Ester zersetzt sich weiter, sodass schliesslich Fluoren zurückbleibt.

Fluorenoxalsäure.



$= C_{15}H_{10}O_3 + 1\,H_2O.$

Bei der Verseifung wird der Fluorenoxalester leicht in Fluoren und Oxalsäure gespalten:

$$(C_6H_4)_2CHCOCOOC_2H_5 + 2\,NaOH = (C_6H_4)_2CH_2 + COONa + C_2H_5OH.$$

COONa

Diese Zersetzung tritt namentlich beim Kochen, jedoch auch schon beim Erwärmen über 60 ° ein. Zur Gewinnung von Fluorenoxalsäure darf man deshalb nicht über diese Temperatur erhitzen. Nach vielen Versuchen wurde folgende Methode als die vorteilhafteste befunden:

5 gr Fluorenoxalester wurden in 10 %iger Natronlauge bis auf 60 ° erwärmt, wobei sich etwa $^1/_3$ der angewandten Menge in Fluoren und Oxalsäure zersetzte. Nach Entfernung des ausgeschiedenen Fluorens durch Ausäthern wurde in der wässrigen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure die Fluorenoxalsäure gefällt, die aus Eisessig in schönen gelben Prismen umkrystallisiert.

Die Ausbeute beträgt etwa $^2/_3$ der theoretischen Menge; der Schmelzpunkt liegt bei 150—151 °.

Die Säure ist leicht löslich in Alkali und Soda, Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol. In heissem Eisessig löst sie sich ebenfalls sehr leicht, in kaltem dagegen sehr wenig; in Wasser ist sie unlöslich. Mit Eisenchlorid entsteht in alkoholischer Lösung eine schmutzig braune Färbung.

Nach der Analyse enthält die Fluorenoxalsäure ein Molekül Krystallwasser, welches beim Erhitzen auf 120—130 ° unter geringer Zersetzung der Säure entweicht.

Substanz: 0,3136 gr CO_2 = 0,8035 gr H_2O = 0,1344 gr.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3 + 1\,H_2O$ [1])	Gefunden
C = 70,3 %	C = 69,9 %
H = 4,7 %	H = 4,8 %

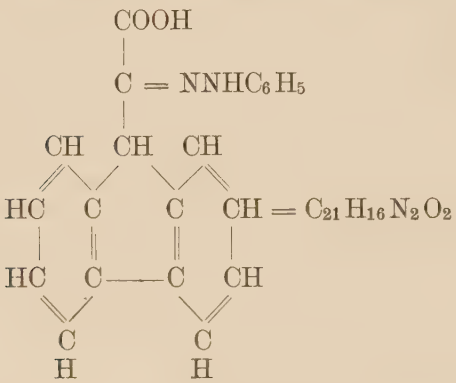
1) Anm. Die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs gelingt erst in einem besonders langen Rohr mit einer Kupferoxyd-

Beim Erhitzen auf 120—130° scheint, wie schon oben erwähnt wurde, gleichzeitig mit der Wasserabspaltung auch eine geringe Zersetzung der Fluorenoxalsäure einzutreten, da der Gewichtsverlust die für ein Molekül H_2O berechnete Menge etwas übersteigt.

0,3269 gr verloren 0,0257 gr.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3 \cdot H_2O$	Gefunden
7,03 %	7,86 %

Phenylhydrazon der Fluorenoxalsäure.



$= C_{21}H_{16}N_2O_2$

3 gr Fluorenoxalsäure wurden mit der molekularen Menge (1,27 gr) Phenylhydrazin zusammengegeben.

---

schicht von etwa 90 cm Länge, während bei den Analysen in Verbrennungsröhren von gewöhnlicher Länge stets ein zu geringer Kohlenstoffgehalt gefunden wurde, wie folgende Analysen zeigen:

1) Substanz = 0,1561 gr CO_2 = 0,3873 gr H_2O = 0,0681 gr
2) Substanz = 0,2437 gr CO_2 = 0,6064 gr H_2O = 0,1040 gr
3) Substanz = 0,3120 gr CO_2 = 0,7708 gr H_2O = 0,1277 gr

C = 1) 67,4 % 2) 67,8 % 3) 67,3 %
H = 1) 4,85 % 2) 4,5 % 3) 4,5 %.

Es entstand sofort ein heller Niederschlag, der sich nach einiger Zeit noch vermehrte. Derselbe wurde nach dem Absaugen aus viel Benzol umkrystallisiert, aus dem er in feinen weissen Nädelchen ausfällt, die beim Absaugen zusammenfilzen.

Dasselbe Hydrazon erhält man auch durch Verseifung des von W. Wislicenus[1]) bereits dargestellten Phenylhydrazons des Fluorenoxalesters.

1,5 gr des letzteren Hydrazons wurden in 20 %iger Kalilauge unter Hinzufügen von Alkohol bis zur vollständigen Lösung gekocht und durch verdünnte Schwefelsäure das Hydrazon der Fluorenoxalsäure ausgefällt, das ebenfalls aus Benzol umkrystallisiert wurde. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ; der Schmelzpunkt befindet sich bei 200—201° unter Zersetzung.

Das Hydrazon ist leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol, Eisessig und selbst heissem Benzol (etwa 1 : 500 bei langem Kochen); unlöslich in kaltem Benzol und Wasser.

Die orangegelbe Lösung in concentrierter Schwefelsäure färbt sich mit Eisenchlorid rot, dann violett, mit Kaliumbichromatpulver rot, violett, schliesslich grün.

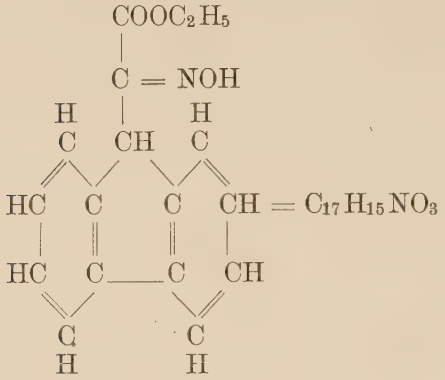
1. Substanz = 0,2140 gr CO_2 = 0,5879 gr H_2O = 0,0942 gr
2. Substanz = 0,1115 gr CO_2 = 0,3113 gr H_2O = 0,0514 gr
3. Substanz = 0,0612 gr N = 4,6 ccm (t = 22° b = 758,8 mm)

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2O_2$[2])	Gefunden
C = 76,8 %	C = 1. 76,2 %, 2. 76,2 %
H = 4,9 %	H = 1. 5,0 %, 2. 5,1 %
N = 8,5 %	N = 8,5 %

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 33. 772 (1900).

2) Auch beim Phenylhydrazon der Fluorenoxalsäure ergab die Analyse in den gewöhnlichen kurzen Verbrennungsröhren einen

Oxim des Fluorenoxalesters.



1 gr Fluorenoxalsäureester wurde in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst und 0,46 gr (3 Mol.) Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung sowie 0,78 gr (3 Mol.) salzsaures Hydroxylamin in wässriger Lösung hinzugegeben. Nach dem vollständigen Verdunsten im Exsiccator, das mehrere Tage in Anspruch nahm, wurde der Rückstand in heissem Benzol gelöst, von dem Chlornatrium abfiltriert und durch allmälige Hinzugabe von Petroläther (Siedepunkt 40—45 °) das Oxim ausgefällt. Der anfangs harzartige Niederschlag wird nach mehrtägigem Stehen, schneller im Kältegemisch krystallinisch, und zwar wurde bei allen Versuchen stets nur das eine Oxim erhalten.

Umkrystallisiert aus Benzol und Petroläther bildet das Oxim weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 137 bis 138 °.

---

zu geringen Kohlenstoffgehalt, wie folgende Angaben zeigen:

Substanz = 0,1370 gr CO_2 = 0,3799 gr H_2O = 0,0627 gr

C = 75,5 %

H = 5,1 %

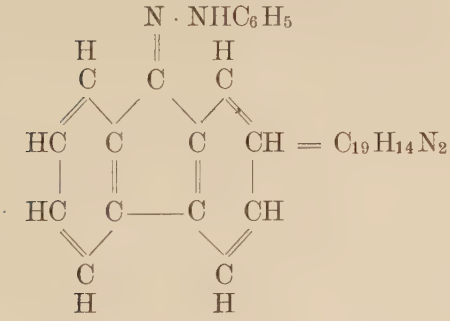
Das Oxim ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther. Mit Wasser gekocht zerfliessen die Krystalle zu einem gelben Oel.

1) Substanz = 0,1842 gr CO_2 = 0,4907 gr H_2O = 0,0949 gr

2) Substanz = 0,0933 gr N = 4,5 ccm (t = 17°, b = 752,7 mm)

Berechnet für $C_{17}H_{15}NO_3$	Gefunden
C = 72,6 %	C = 72,7 %
H = 5,3 %	H = 5,4 %
N = 5,1 %	N = 5,1 %

Fluorenonphenylhydrazon.



$= C_{19}H_{14}N_2$

0,79 gr (1 Mol.) Diazobenzolchlorid in wässriger Lösung werden in eine Lösung von 1,45 gr (1 Mol.) Fluorenoxalester in alkoholischer Natronlauge (enthaltend 0,43 gr NaOH = 2 Mol.) bei 0° unter Umrühren langsam eingetragen. Es entsteht ein gelber Niederschlag, der abgesogen und auf Thon getrocknet wird.

Derselbe ist leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Petroläther.

Aus Alkohol oder Eisessig krystallisiert er in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 151—152 °.

Die Ausbeute betrug 0,5 gr.

Durch Schmelzpunktbestimmung und Analyse wurde er mit dem von Goldschmidt und Schranzhofer[1]) dargestellten Fluorenonphenylhydrazon identificiert. Der Oxalsäurerest ist also während der Reaktion abgespalten worden.

1) Substanz = 0,0715 gr CO_2 = 0,2205 gr H_2O = 0,0325 gr

2) Substanz = 0,0996 gr N = 8,9 ccm (t = 21 °, b = 756,5 mm)

Berechnet für $C_{19}H_{14}N_2$	Gefunden
C = 84,4 %	C = 84,4 %
H = 5,2 %	H = 5,1 %
N = 10,4 %	N = 10,1 %

Einwirkung von salpetriger Säure auf Fluorenoxalester.

In der Hoffnung, wie durch Behandlung des Fluorenoxalesters mit Diazobenzolchlorid das Fluorenonphenylhydrazon, so durch Einwirkung von salpetriger Säure das Oxim des Fluorenons ebenfalls durch intramolekulare Umlagerung zu erhalten:

$$(C_6H_4)_2CHNO = (C_6H_4)_2CNOH,$$

liess ich salpetrige Säure in folgender Weise auf den Fluorenoxalester einwirken.

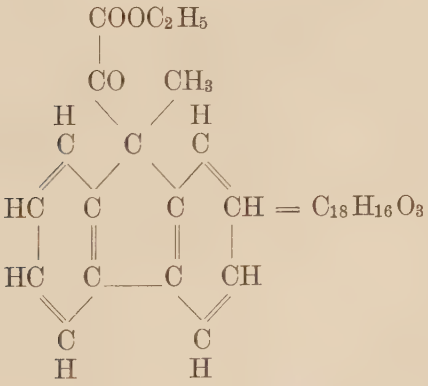
2 gr Fluorenoxalester wurden in alkoholischer Natronlauge gelöst und 1,38 gr (3 Mol.) Natriumnitrit hinzugegeben. Da in der Kälte beim Ansäuern mit

1) Monatshefte für Chemie 16. 808 (1895).

verdünnter Schwefelsäure keine Reaktion eintrat, so erwärmte ich auf 50° und setzte dann erst so lange verdünnte Schwefelsäure zu, bis die anfangs energische Gasentwickelung nachliess. Hierbei fiel nun ein rostbrauner harzartiger Körper aus, der nach mehrtägigem Stehen erstarrte. Derselbe war leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Alkohol, aus dem er beim Erkalten jedoch immer wieder harzartig ausfiel. Auch andere Krystallisierungs-Versuche, wie z. B. aus Ligroin oder aus Benzol und Petroläther führten nicht zum Ziele, so dass seine Reinigung und damit Analysierung mir nicht möglich war. Bei etwa 85° tritt bereits unterhalb des Schmelzpunktes Zersetzung ein.

Eine qualitative Untersuchung auf Stickstoff ergab das Nichtvorhandensein desselben, so dass das gewünschte Oxim jedenfalls nicht gefunden wurde.

Methylfluorenoxalester.



$= C_{18}H_{16}O_3$

0,14 gr metallisches Natrium wurden in der zwölffachen Menge absoluten über Natrium destillierten Alkohols gelöst und eine alkoholische Lösung

von 1,5 gr Fluorenoxalester sowie 1,6 gr Methyljodid (das Doppelte der berechneten Menge) hinzugefügt. Das Ganze wurde etwa eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die neutral reagierende Lösung wurde dann rasch mit reichlich Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb der Methylfluorenoxalester als gelbes Oel zurück, das bei etwa 210—215 ° unter einem Druck von 12 mm siedete.

Die Ausbeute betrug 1,2 gr.

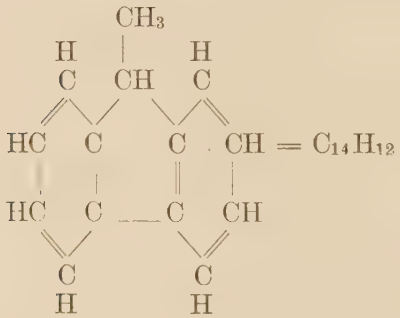
Bei gewöhnlichem Druck tritt Zersetzung ein.

Die Analyse ergab nach der Reinigung durch Destillation im Vacuum folgende Zahlen:

1. Substanz = 0,1317 gr CO_2 = 0,3734 gr H_2O — 0,0736 gr
2. Substanz = 0,1762 gr CO_2 = 0,4987 gr H_2O — 0,0968 gr

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_3$	Gefunden
C = 77,1 %	C = 1) 77,3 %, 2) 77,2 %
H = 5,7 %	H = 1) 6,2 %, 2) 6,1 %

Methylfluoren.



$= C_{14}H_{12}$

4 gr Methylfluorenoxalester wurden in 20 % iger Natronlauge auf dem Wasserbade am Rückflusskühler

erhitzt. Der Ester zersetzte sich rasch in Methylfluoren, Oxalsäure und Alkohol. Nach dem Ausäthern und Verdunsten des Aethers blieb das Methylfluoren zunächst als gelbes Oel zurück, das nach wiederholter Reinigung durch Destillation in grossen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 46 —47° erstarrte. Der Siedepunkt liegt zwischen 320—325°, konnte jedoch wegen zu geringer Menge nicht ganz genau festgestellt werden.

Das Methylfluoren ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Petroläther, Chloroform, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallinisch erstarrend, unlöslich in Wasser, mit Wasserdämpfen leicht übergehend.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Substanz = 0,2100 gr CO_2 = 0,7176 gr H_2O = 0,1294 gr

Berechnet für $C_{14}H_{12}$	Gefunden
C = 93,3 %	C = 93,2 %
H = 6,7 %	H = 6,8 %

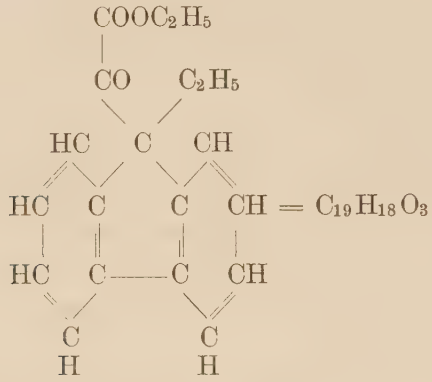
Direkte Einwirkung von Methyljodid auf Fluoren.

Um eine direkte Darstellung des Methylfluorens aus Fluoren und Methyljodid zu versuchen, wurden 3 gr Fluoren mit 1,24 gr Natriumäthylat zusammengeschmolzen. Die Masse wurde nach dem Erkalten unter sorgfältiger Vermeidung von Feuchtigkeit zerrieben und mit einem Ueberschuss von Methyljodid nach und nach bis schliesslich auf 270° erhitzt. Die Schmelze wurde zur Entfernung des Jodnatriums mit Wasser behandelt und dann ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb jedoch nur unverändertes Fluoren zurück, so dass die erwartete direkte Einwirkung nicht stattgefunden hatte.

Aethylfluorenoxalester und Aethylfluoren.

Analog dem Methylfluorenoxalester und dem Methylfluoren entstehen die entsprechenden Aethylverbindungen.

Der Aethylfluorenoxalester



$= C_{19}H_{18}O_3$

ist ebenfalls ein gelbes Oel vom ungefähren Siedepunkt 205—210 ° bei 12 mm Druck. Er ist jedoch noch schwerer rein zu erhalten als der Methylfluorenoxalester, da bei der Destillation selbst im Vaccuum eine teilweise Zersetzung eintritt, und vielleicht ein Gemisch von Aethylfluorenoxalester mit Aethylfluoren destilliert. Die Analyse zeigt die Unreinheit des Körpers[1]).

Das Aethylfluoren entsteht, wie schon oben erwähnt wurde, ebenfalls analog dem Methylfluoren bei der Verseifung des Aethylfluorenoxalesters. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein gelbes Oel vom Siedepunkt 165—166 ° bei 13 mm Druck zurück, das nach seiner Reinigung durch wiederholte Destillation

1) Anm.: Substanz = 0,2602 gr CO_2 = 0,7653 gr H_2O = 0,1370 gr

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_3$	Gefunden
C = 77,5 %	C = 80,2 %
H = 6,1 %	H = 5,9 %

zu farblosen Krystallen erstarrt, die den Schmelzpunkt 107—108 ° besitzen.

Das Aethylfluoren ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig und Petroläther, unlöslich in Wasser, mit dessen Dämpfen es ebenfalls leicht übergeht.

Seine Analyse lieferte folgende Zahlen:

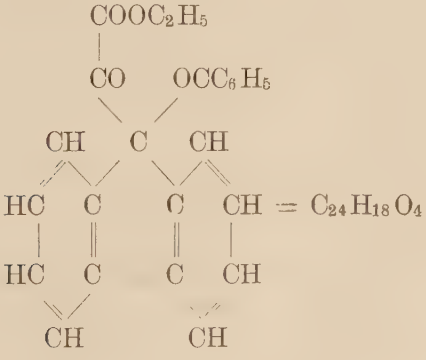
1. Substanz = 0,2604 gr CO_2 = 0,8840 gr H_2O = 0,1714 gr
2. Substanz = 0,0778 gr CO_2 = 0,2645 gr H_2O = 0,0509 gr

Berechnet für $C_{15}H_{14}$	Gefunden
C = 92,8 %	C = 1) 92,6 %, 2) 92,7 %
H = 7,2 %	H = 1) 7,3 %, 2) 7,3 %

Versuch der Benzylierung des Fluorenoxalesters.

Der Darstellung des Methyl- und Aethylfluorenoxalesters entsprechend wollte ich auch eine Benzylierung des Fluorenoxalesters vornehmen, zu der ich das Benzylchlorid verwandte, ohne jedoch zu dem gewünschten Resultat zu gelangen. Vielleicht ist das Jodid jedoch reaktionsfähiger.

Benzoylfluorenoxalester.



$= C_{24}H_{18}O_4$

Als besonders reaktionsfähig erwies sich das Benzoylchlorid. 3 gr Fluorenoxalester wurden in absolutem Alkohol gelöst und hierzu 0,77 gr (1 Mol.) Natriumäthylat sowie 3.17 gr (2 Mol.) Benzoylchlorid gegeben. Der Benzoylfluorenoxalester fiel sofort in feinen gelben Nadeln aus. Dieselben wurden abgesogen, zur Entfernung des Chlornatriums mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, aus dem der Benzoylfluorenoxalester in schönen langen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 141—142 ° krystallisiert.

Die Ausbeute kommt der theoretischen fast gleich.

Der Benzoylfluorenoxalester ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

Wässrige Natronlauge löst den Ester nicht, ebensowenig alkoholisches Ammoniak. Bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge spaltet sich bei einer Temperatur von über 60 ° bereits die Benzoylgruppe wieder ab, so dass man nach dem Ansäuern der wässrigen Lösung, Ausäthern und Verdunsten des Aethers den Fluorenoxalsäureester wieder zurückgewinnen kann. Dagegen ist der Benzoylfluorenoxalester beim Erhitzen sehr beständig, so dass selbst bei 270° im Kohlensäurestrom keine Zersetzung eintritt.

Mit Eisenchlorid giebt der Ester keine Reaktion.

Substanz 0,1512 gr CO_2 — 0,4333 gr H_2O — 0,0692 gr

Berechnet für $C_{24}H_{18}O_4$	Gefunden
C 77,8 %	C = 78,1 %
H = 4,9 %	H = 5,1 %

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylfluorenoxalester.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylfluorenoxalester liess ich zunächst äquimolekulare Mengen bei 130 ° aufeinander einwirken, wobei neben zwei nebeneinander entstehenden neuen Körpern die Hälfte des Esters unverändert blieb. Bei einem zweiten Versuch wandte ich daher zwei Moleküle Phenylhydrazin auf ein Molekül Benzoylfluorenoxalester an.

0,8 gr Phenylhydrazin wurden mit 1,37 gr Benzoylfluorenoxalester im Schwefelsäurebad auf 130 ° erhitzt. Die zusammengeschmolzene und beim Erkalten erstarrte Masse wurde mit kochendem Benzol behandelt, aus dem beim Erkalten feine seidenglänzende weisse Nädelchen des bereits bekannten sym.-Benzoylphenylhydrazins[1]) ausfielen.

$$C_6H_5CONHNHC_6H_5.$$

Die Ausbeute betrug 0,3 gr.

Das Benzoylphenylhydrazin lässt sich aus Benzol oder Alkohol umkrystallisieren, ist schwer löslich in Aether, unlöslich in Petroläther, dagegen ziemlich leicht löslich in heissem Benzol und Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 169—170 °.

Seine Lösung in concentrierter Schwefelsäure färbt sich mit Eisenchlorid rot, dann violett, mit Kaliumbichromatpulver rot, violett schliesslich grün.

---

1) Fischer; Ann. für Chemie 190. 126 (1878). — Just; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19. 1208 (1886). — Bamberger; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 162 (1894).

Fehlingsche Lösung wird von dem Hydrazin in der Hitze reduciert.

1. Substanz 0,0851 gr CO_2 — 0,2294 gr H_2O 0,0448 gr
2. Substanz = 0,0839 gr N = 9,9 ccm (t = 23° b = 747,2 mm)

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$	Gefunden
C = 73,6 %	C = 73,5 %
H = 5,7 %	H = 5,9 %
N = 13,2 %	N = 13,1 %

Die Benzolmutterlauge des Benzoylphenylhydrazins wurde eingedampft und der Rückstand nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol mit dem schon von W. Wislicenus[1]) dargestellten Fluorenoxalesterphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 154—155° identificiert.

1. Substanz — 0,0778 gr CO_2 — 0,2201 gr H_2O — 0,0410 gr
2. Substanz = 0,0603 gr N = 4,3 ccm (t = 23° b = 751,2 mm)

Berechnet für $C_{23}H_{20}N_2O_2$	Gefunden
C = 77,5 %	C = 77,3 %
H = 5,6 %	H = 5,8 %
N = 7,9 %	N = 7,9 %

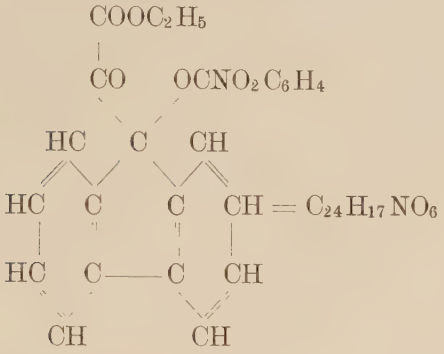
Die Reaktion verläuft also wie die Verseifung unter Abspaltung der Benzoylgruppe.

$$(C_6H_4)_2C - OCC_6H_5 + 2\,C_6H_5NHNH_2 =$$

$$(C_6H_4)_2CHC(COCOOC_2H_5)(NNHC_6H_5) - COOC_2H_5 + C_6H_5CONHNHC_6H_5$$

1) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 33. 772 (1900).

p-Nitrobenzoylfluorenoxalester.



$= C_{24}H_{17}NO_6$

Die Darstellung des p-Nitrobenzoylfluorenoxalesters wurde von mir zuerst wie beim Benzoylfluorenoxalester in alkoholischer Lösung vorgenommen. Hierbei reagierte jedoch das p-Nitrobenzoylchlorid mit dem Alkohol unter Bildung von p-Nitrobenzoesäureäthylester, der durch Krystallform und Schmelzpunkt (57 °) nachgewiesen wurde, während der Fluorenoxalester unverändert blieb. Ich wiederholte infolgedessen den Versuch in ätherischer Lösung.

1,56 gr Fluorenoxalester und 0,4 gr (1 Mol.) Natriumäthylat wurden in Aether gelöst, und zu dieser Lösung eine gleichfalls ätherische Lösung von 1,87 gr (2 Mol.) p-Nitrobenzoylchlorid hinzugefügt. Der p-Nitrobenzoylfluorenoxalester fiel sogleich aus und vermehrte sich noch in kurzer Zeit. Die feinen gelben Nadeln wurden nach dem Absaugen und Auswaschen zur Entfernung des gebildeten Chlornatriums aus Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 1,5 gr.

Der Schmelzpunkt befindet sich bei 188—189 °.

Der p-Nitrobenzoylfluorenoxalester ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, heissem Alkohol und heissem Eisessig, schwerer löslich in Aether, unlöslich in Petroläther und Wasser. Mit Eisenchlorid giebt der Ester keine Reaktion.

1) Substanz 0,1035 gr CO_2 0,2639 gr H_2O 0,0403 gr
2) Substanz=0,1126 gr N=3,2 ccm (t=22° b=756,2 mm)

Berechnet für $C_{24}H_{17}NO_6$	Gefunden
C = 69,4 %	C = 69,5 %
H = 4,1 %	H = 4,3 %
N = 3,4 %	N = 3,2 %

Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Nitrobenzoylfluorenoxalester.

Die Behandlung des p-Nitrobenzoylfluorenoxalesters mit Phenylhydrazin wurde wie beim Benzoylfluorenoxalester vorgenommen. Es entstehen dabei die entsprechenden Verbindungen: p-Nitrobenzoylphenylhydrazin[1]) $C_6H_4NO_2CONHNHC_6H_5$ und das Fluorenoxalesterphenylhydrazon.

Die bei 130° zusammengeschmolzene Masse, die beim Erkalten erstarrte, wurde mit viel heissem Benzol gekocht, wobei die bedeutend geringere Löslichkeit des p-Nitrobenzoylphenylhydrazins gegenüber dem Benzoylphenylhydrazin auffällt, wie überhaupt die p-Nitrobenzoylverbindung in allen Lösungsmitteln schwerer löslich ist als die entsprechende Benzoylverbindung.

Umkrystallisiert wurde das p-Nitrobenzoylphenylhydrazin aus Benzol oder Alkohol. Es krystallisiert

1) Hausknecht, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 22 328 (1889).

in feinen rotgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 200 -201 °. Seine Ausbeute betrug 0,25 gr.

Seine Lösung in concentrierter Schwefelsäure giebt mit Eisenchlorid rote, dann violette Färbung, mit Kaliumbichromat färbt sie sich rot, violett, schliesslich grün.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

1. Substanz = 0,0624 gr CO_2 = 0,1385 gr H_2O = 0,0252 gr
2. Substanz = 0,1035 gr N = 15,4 ccm (t = 26°, b = 751 mm).

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$	Gefunden
C = 60,7 %	C = 60,5 %
H = 4,3 %	H = 4,6 %
N = 16,3 %	N = 16,3 %

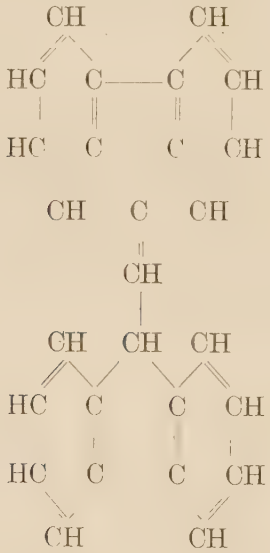
Aus der Benzolmutterlauge des p-Nitrobenzoylphenylhydrazins wurde ebenfalls durch Abdestillieren des Benzols und Umkrystallisieren des Rückstandes das Phenylhydrazon des Fluorenoxalesters als zweites Reaktionsprodukt gewonnen.

2. Einwirkung von Ameisensäureester auf Fluoren.

Viel schwieriger als Oxalsäureester lässt sich Ameisensäureester mit Fluoren condensieren. Es liegt dies wohl mit an der grossen Empfindlichkeit des Ameisenesters gegenüber dem Natriumäthylat. Nachdem das gewöhnliche Verfahren kein Resultat ergeben hatte, wurde zu der alkoholischen Lösung von Fluoren allmählich Natriumäthylat und dann Ameisensäureester

zugegeben und nach jedem Zusatz einige Stunden stehen gelassen. Mit dem abwechselnden Zusatz wurde fortgefahren, bis etwa das vierfache der berechneten Menge beigefügt war. Nach längerem Stehen hatte sich dann ein gelbroter Niederschlag abgesetzt, der sich in Wasser nur zum Teil löste und einen tiefroten Rückstand hinterliess. Dieser Körper krystallisiert aus siedendem Toluol in kleinen roten Nädelchen, die bei 360 ° noch nicht schmelzen.

Nach der Analyse liegt ein Methenylbisfluoren vor:



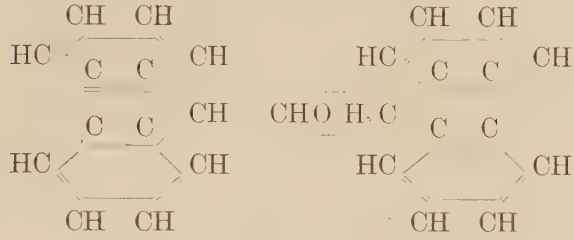
$= C_{27}H_{18}$.

Substanz 0,1565 gr CO_2 — 0,5432 gr H_2O - 0,0727 gr

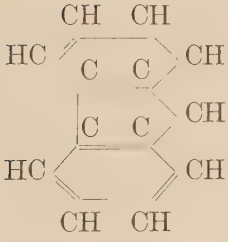
Berechnet für $C_{27}H_{18}$	Gefunden
C = 94,7 %	C = 94,7 %
H = 5,2 %	H = 5,3 %

Der Körper löst sich in concentrierter Schwefelsäure schwer mit bläulicher Farbe; beim Erhitzen spaltet sich Ameisensäure ab.

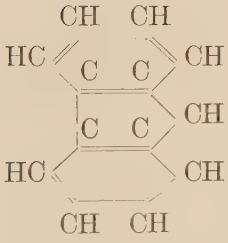
Die Bildung eines Methenylbisfluorens lässt sich verstehen, wenn man die vorherige Entstehung von Formylfluoren annimmt, das sich mit einem zweiten Molekül Fluoren condensiert:



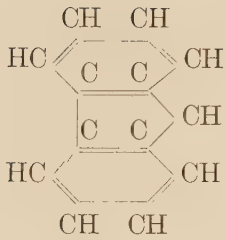
Uebersicht über die in dieser Abhandlung neu beschriebenen neuen Derivate des Fluorens.



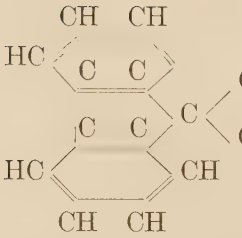
CH · CO · COOH = Fluorenoxalsäure.



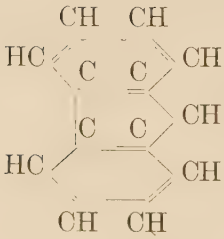
CH · C · COOH = Phenylhydrazon der
$N_2HC_6H_5$ Fluorenoxalsäure.



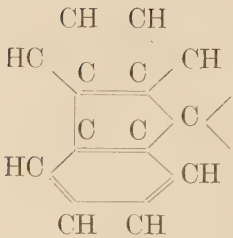
= Oxim d. Fluoren-oxalesters



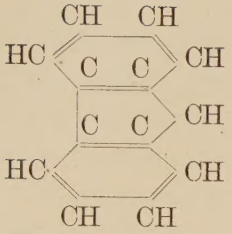
= Methylfluoren-oxalester



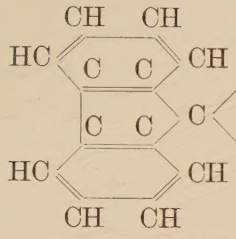
Methylfluoren



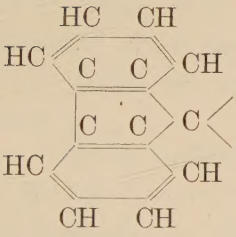
= Aethylfluoren-oxalester



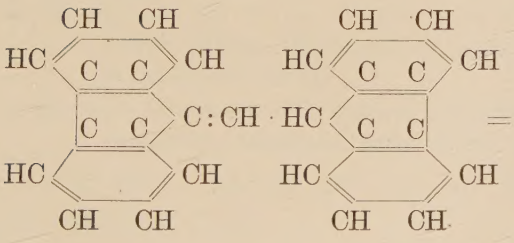
= Aethylfluoren.



= Benzoylfluoren-oxalester.



= p-Nitrobenzoyl-fluorenoxalester.



= Methenyl-bisfluoren.

Ich, Alfred Densch, wurde am 20. Dezember 1874 zu Königsberg i. Pr. als Sohn des Wagenfabrikanten Hugo Densch und seiner Frau Henrike geb. Mehlhop geboren und im evangelischen Glauben erzogen.

Von meinem sechsten Lebensjahre an besuchte ich das Königl. Friedrichs-Kollegium zu Königsberg, an dem ich Ostern 1894 mein Abiturientenexamen bestand.

Ostern 1894 bezog ich die Universität zu Königsberg, um mich dem Studium der Medizin zu widmen, das ich jedoch nach einem Semester mit dem der Chemie vertauschte.

Seit Ostern 1896 setzte ich meine Studien in München fort, bestand daselbst im Mai 1898 mein Verbandsexamen und siedelte schliesslich Ostern 1900 nach Würzburg über, wo ich mich mit der Ausarbeitung beiliegender Arbeit unter Anleitung des Herrn Professor Dr. W. Wislicenus beschäftigte, die ich im Juli 1901 beendete.

Während meiner Studienzeit habe ich bei folgenden Herren Universitätslehrern Vorlesungen gehört:

In Königsberg bei den Herren Professoren DDr. ***Braun, Lossen, Lürssen.***

In München bei den Herren Professoren DDr. ***v. Baeyer, Groth, Hilger, Hofmann, Königs, v. Lommel, Muthmann, Thiele.***

In Würzburg bei den Herren Professoren DDr. ***Beckenkamp, Hantzsch, Medicus, Tafel, Wien, Wislicenus.***

Allen diesen Herren sage ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank.